

COMPARAÇÃO DOS COEFICIENTES DE PARTIÇÃO NA EPOXIDAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA

Maysa Nesti¹, Gustavo Vieira Olivieri^{1,1}
^{1,2} Engenharia Química, Centro Universitário FEI
 uniemnesti@fei.edu.br, gustavo.vo@fei.edu.br

Resumo: O projeto tem como objetivo estudar a reação de epoxidação do óleo de soja como alternativa aos plastificantes, especialmente o PVC, seguindo os princípios da Química Verde. O produto principal, é o óleo de soja epoxidado, o mesmo é renovável, pouco tóxico e biodegradável. A reação ocorre em um sistema bifásico líquido-líquido com ácidos carboxílicos e seus perácidos correspondentes. O coeficiente de partição, que indica a distribuição da substância no sistema, será determinado pelas modelos termodinâmicos (UNIFAC e COSMO-SAC) para subsidiar um projeto subsequente de modelagem cinética mais precisa para a epoxidação do óleo de soja.

1. Introdução

Um dos desafios atuais da indústria química é sua adequação aos princípios da Química Verde. Alinhado com ao menos dois destes princípios (uso de matérias-primas renováveis e projeto de químicos mais seguros), o uso de óleos vegetais se mostra bastante promissor na síntese de produtos químicos. Dentre eles, destaca-se o óleo de soja, em que o Brasil é classificado como seu terceiro maior produtor, atrás apenas da China e dos EUA. Do total de 60 milhões de toneladas de óleo de soja produzidas mundialmente em 2022, quase 10 milhões de toneladas foram produzidas no Brasil [1].

A principal aplicação do óleo de soja em processos químicos é a produção de biodiesel, através de uma reação de transesterificação, mas outras reações químicas também vêm ganhando destaque. A reação de epoxidação do óleo de soja tem se mostrado bastante promissora com o intuito de obtenção de plastificantes para polímeros. O produto desta reação, denominado óleo de soja epoxidado (OSE), já vem sendo aplicado industrialmente e, sobretudo, é um forte candidato para substituir ftalatos como plastificantes para o poli(cloreto de vinila). A substituição se faz necessária pelo fato dos ftalatos, derivados do petróleo, apresentarem potencial carcinogênico, enquanto o OSE apresenta biodegradabilidade, baixa toxicidade e prover de fonte renovável (óleo de soja) [2-4].

Estudos anteriores mediram o coeficiente de partição do ácido acético no sistema reacional, mostrando que a temperatura e a proporção das substâncias impactam significativamente os resultados. No entanto, não há estudos experimentais ou baseados em modelos termodinâmicos consolidados que determinem os coeficientes de partição dos perácidos orgânicos (ácido performico e ácido peracético) e do peróxido de hidrogênio no sistema bifásico analisado.

2. Metodologia

O modelo UNIFAC apresenta um equacionamento mais simplificado em termos matemáticos, sendo

determinístico, baseado em métodos de contribuição de grupos. Já o modelo COSMO-SAC se baseia em química quântica, sendo caracterizado como um modelo estocástico, por envolver cálculos probabilísticos [5-6].

Para ambos os modelos, tem-se a equação (1) que representa a equação de cálculo do coeficiente de atividade para o componente i (γ_i).

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^R \quad (1)$$

Tomando como base as frações molares (x) em diferentes fases em equilíbrio (aqui, o sobrescrito “aq” se refere à fase aquosa e “org” se refere à fase orgânica), o coeficiente de partição (H) de uma substância j com base em frações molares pode ser definido pela equação (2):

$$H_j = \frac{x_j^{aq}}{x_j^{org}} \quad (2)$$

Introduz-se a equação (3), relacionada ao equilíbrio de fases [5].

$$x_j^{aq} \gamma_j^{aq} = x_j^{org} \gamma_j^{org} \quad (3)$$

Substituindo (3) em (2), tem-se a equação (4):

$$H_j = \frac{\gamma_j^{org}}{\gamma_j^{aq}} \quad (4)$$

Desta forma, é possível estimar os coeficientes de partição de uma dada substância através de determinações dos coeficientes de atividade desta mesma substância em ambas as fases do sistema.

Ambos os modelos, UNIFAC e COSMO-SAC se baseiam nas mesmas equações apresentadas anteriormente, entretanto, para a modelagem do COSMO-SAC, foi aplicado utilizando um código em FORTRAN da Universidade de Virginia Tech, que já inclui o equacionamento de Lin e Sandler (2002) [6-7]. O coeficiente de atividade é calculado através de contribuições combinatoriais e residuais, esta última baseada em interações entre segmentos moleculares, usando a Teoria do Funcional de Densidade para determinar o perfil sigma da molécula. Como os perfis sigma do óleo de soja e dos perácidos não estavam disponíveis, foram estimados usando um método de contribuição de grupos [8]. Os perfis sigma e os volumes de cavidade foram inseridos no código, permitindo calcular os coeficientes de atividade das substâncias em cada fase.

3. Resultados

Os resultados do modelo UNIFAC, demonstrados na Tabela 1, indicaram que a temperatura é a principal

variável que afeta os coeficientes de partição dos perácidos. As proporções de óleo de soja:água e de perácido:(óleo de soja + água) não tiveram impacto significativo. O ácido peracético mostrou preferência pela fase aquosa, enquanto o ácido peracético apresentou uma distribuição mais equilibrada entre as fases aquosa e orgânica.

Tabela 1 – Coeficientes de partição médios em função da temperatura, para o modelo UNIFAC.

T (°C)	H peracético	H peracético
40	1,98	1,29
60	1,74	1,10
80	1,55	0,95

O aumento da temperatura reduziu os coeficientes de partição, sugerindo maior solubilidade na fase orgânica. Embora as frações molares variem proporcionalmente com as proporções das substâncias, a temperatura altera essas frações de forma não proporcional. Além disso, os coeficientes de atividade indicaram desvios negativos da idealidade, com a fase orgânica sendo a mais limitante devido a efeitos de solubilidade e interações moleculares, principalmente influenciadas pela temperatura.

Os resultados do modelo COSMO-SAC, demonstrados na Tabela 2, com correções nos perfis sigma, mostraram que a temperatura é o principal fator que influencia os coeficientes de partição dos perácidos. No entanto, os valores preditos por COSMO-SAC diferiram significativamente dos obtidos pelo modelo UNIFAC, sugerindo uma baixa solubilidade dos perácidos na fase orgânica. O UNIFAC, por outro lado, apresentou previsões mais alinhadas com o comportamento esperado, indicando maior solubilidade dos perácidos na fase orgânica. As discrepâncias entre os modelos foram confirmadas em comparações com estudos anteriores, levando-se em conta o que ocorre no sistema reacional de epoxidação do óleo de soja e dados preditos e experimentais levantados para o ácido fórmico [9-10].

Tabela 2 – Coeficientes de partição médios em função da temperatura, para o modelo COSMO-SAC.

T (°C)	H peracético	H peracético
40	479,16	281,04
60	342,17	196,93
80	249,35	143,28

4. Conclusões

Em conclusão, o estudo mostra variações significativas nas frações molares dos perácidos ao atingir o equilíbrio de fases, influenciadas principalmente pelas proporções perácido:(óleo de soja + água) e óleo de soja:água. A temperatura impacta essas frações de maneira não proporcional entre as fases orgânica e aquosa. Além disso, os coeficientes de atividade indicaram desvios da idealidade, com a fase orgânica sendo limitante devido à solubilidade e interações entre substâncias. O modelo UNIFAC apresentou maior precisão na previsão do comportamento dos perácidos no sistema estudado, enquanto o COSMO-SAC subestimou

a solubilidade dos perácidos na fase orgânica. Por fim, parte dos resultados foi selecionada para apresentação em congresso [11] e futura publicação em inglês.

5. Referências

- [1] Index Mundi. Soybean Oil Production by Country in 1000 MT. <<https://www.indexmundi.com/agriculture/?commodity=soybean-oil&graph=production>>. Acesso em: 26 jan. 2023.
- [2] J. V. de Quadros Jr., R. Giudici, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **100** (2016) 87-93.
- [3] R. Turco et al., *Catalysts*, **7** (2017) 1-11.
- [4] C. Vianello et al., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **57** (2018) 11517-11525.
- [5] B. E. Poling et al., *The properties of gases and liquids*, McGraw Hill, 2000.
- [6] S. T. Lin et al., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **41** (2002) 899-913.
- [7] Virginia Tech. Sigma Profile Databases. <https://design.che.vt.edu/Downloads/VT_Sigma_Profile_Databases.html>. Acesso em: 01 ago. 2023.
- [8] T. Mu et al., *AIChE Journal*, **53** (2007) 3231-3240.
- [9] G. V. Olivieri et al, In: Book of Abstracts of 22nd European Conference on Thermophysical Properties, p. 71, 2023.
- [10] G. V. Olivieri et al., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **62** (2023) 13825-13836.
- [11] M. Nesti et al., In: Livro do XII Congresso Brasileiro de Termodinâmica, p. 46, 2024.

Agradecimentos

Ao Centro Universitário FEI, pela bolsa de IC concedida e por todo o apoio durante o projeto.

¹ Aluno de IC do Centro Universitário FEI (ou FAPESP, CNPq ou outra). Projeto com vigência de 03/2023 a 02/2024.